

①日本国特許庁  
公開特許公報

①特許出願公開  
昭53—23398

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ⑦公開 昭和53年(1978)3月3日  
C 08 G 18/83 26(5) G 13 7133—45  
C 08 G 73/06 26(5) G 02 7160—45 発明の数 2  
26(5) M 1 6911—45 審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑧ペンダントスルホン酸基を有するポリヒダントイン及びその製造法

⑨発明者 岩田 蕉  
日野市多摩平 3—18—4  
同 森 興  
日野市多摩平 3—18—4  
⑩出願人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地  
⑪代理人 弁理士 前田純博

⑫特 願 昭51—97418  
⑬出 願 昭51(1976)8月17日  
⑭発明者 原重義  
日野市多摩平 3—18—4

明 細 書

1. 発明の名称

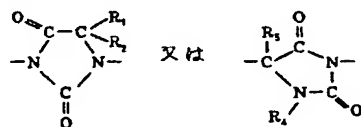
ペンダントスルホン酸基を有するポリヒダントイン及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 下記一般式(A)



但し式中—Hy—は式



(但し  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は同一又は異なる水素原子又は一価の有機基を表わす。なお上記式はその左右を逆にした形をも包含する) で表わされるヒダントイン骨格の少なくとも一種を示し、 $\text{R}$  は平均炭素数が 6 ～ 40 であり、そのうちの 40

％以上が芳香族核炭素原子である (2 + p) 価の有機基の少なくとも一種を示す。また  $\text{—SO}_3\text{H}$  は  $\text{R}$  の芳香族核炭素原子に結合し、 $p$  は下記で定義される平均値を示す。

$$p \text{ の平均値} = q \times \left( \frac{\text{R 中の芳香族核炭素原子の総数の平均}}{6} \right)$$

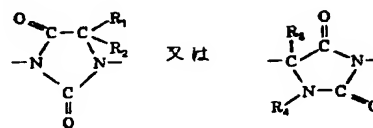
ここで  $q$  は 0.01 ～ 1.5 の範囲を示す。

で表わされる繰返し単位より主としてなるペンダントスルホン酸基を有する炭質的に鎖状のポリヒダントイン。

2. 下記一般式(B)



但し式中—Hy—は式



(但し  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は同一又は異なる水素原子又は一価の有機基を表わす。なお上記式はその左右を逆にした形をも

包含する)で表わされるヒダントイン骨格の少なくとも一種を示し、Rは平均炭素数が6~40でありそのうちの40%以上が芳香族核炭素原子である二価の有機基の少なくとも一種を示す。

で表わされる繰返し単位より主としてなるポリヒダントインを、スルホン化剤によつて不活性結晶の存在下又は非存在下にスルホン化することを特徴とする下記式[A]



但し式中—Hy—の定義は前記と同じ、Rは平均炭素数が6~40であり、そのうち40%以上が芳香族核炭素原子である(2+p)価の有機基の少なくとも一種を示す。但し—SO<sub>3</sub>HはRの芳香族核炭素原子に結合し、pは下記で定義される平均値を示す。

$$p \text{ の平均値} = q \times \left( \frac{\text{R中の芳香族核炭素原子の総数の平均}}{6} \right)$$

ここでqは0.01~1.5の範囲を示す。

重合体は製膜が容易であるために逆浸透膜・イオン交換膜等の用途に特に適している。

かかる目的に用いられる重合体の主鎖構造は剛直で且つ化学的に安定である事が、前述の如く、フィルム形成性・耐薬品性の見地から必要とされる。

そこで本発明者は、かかる条件に適合する重合体としてポリヒダントインに着目し、その主鎖中に含有される芳香族核に一定範囲のスルホン酸基を導入する事によつて、フィルム形成性と化学安定性を兼ねたイオン交換基含有重合体が見出されたものである。

ポリヒダントインを、好ましくは非対称膜に製膜して逆浸透膜として使用する事は、本発明者によつて既に提案されている(特開昭49-33888号公報参照)。

イオン解離性基を含まない通常のポリヒダントインの非対称膜は、良好な皮膜形成性によつて、高い排除率と化学安定性に優れているが、親水性が充分でなく、従つて水透過性が用途に

で表わされる繰返し単位より主としてなるペンダントスルホン酸基を有する実質的に鎖状のポリヒダントインの製造法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な鎖状イオン交換基含有重合体に関するものである。更に詳しくは、主鎖に芳香族基を含有するポリヒダントインの芳香族核にスルホン酸基を一定範囲量有する新規な、ペンダントスルホン酸基を有する実質的に鎖状のポリヒダントイン及びその製造法に関するものである。

従来、カチオン交換基を有する重合体は数多く知られておりイオン交換樹脂・電気透析膜・逆浸透膜等広い用途に用いる試みが行われている。就中、膜用途は今後、水処理を中心に応用範囲が広がる可能性が大きく、フィルム形成性が良好で、かつ耐薬品性に優れたイオン交換基含有重合体強く望まれている。

時に、イオン交換基を導入した後も、実質的な鎖状を維持し可溶性でフィルムに加工しうる

よつては、大きい事が要求される場合がある事が判明した。

そこで、本発明者等は親水性の大きい解離性基であるスルホン酸基を主鎖の芳香族核のペンダント基として導入する事によつて、ドンナン排除による逆浸透膜用の重合体を得る事を試みた所、優れた性能を有する重合体が見出されたものである。

しかも、ペンダントスルホン酸基の導入にあつては、最初からペンダントスルホン酸基を有する重合体(例えば5-スルホホー1,3-フェニレンビスイミノ酢酸エテル)を用いてもよいが、一旦、それを有していないポリヒダントインを合成した後、好ましくは不活性結晶の存在下で、クロルスルホン酸・発煙硫酸等のスルホン化剤によつて必要量のスルホン酸基を容易に導入しうる事を見出したものである。

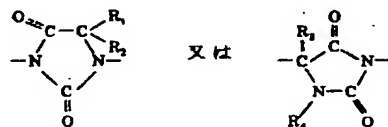
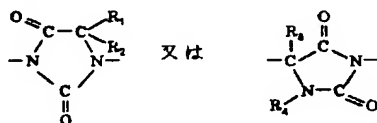
主鎖が芳香族基より主としてなる重合体に、ペンダントスルホン酸基を導入したものを選択性透過膜として用いる例としては従来、ポリ-

p-フェニレンオキシドにスルホン酸基を導入する例 { Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. Vol 10, No 3, 335 (1971) 参照 }、ポリアリーレンエーテルスルホンにスルホン酸基を導入する例 (特開昭 48-852 及び特開昭 48-853 号公報参照) が知られている。これらの重合体の場合に比して本発明のスルホン化ポリヒダントインは、皮膜形成性が優れており、膜に成形した場合の強度が極めて大きい。この事は逆浸透膜等の如く高圧下、きびしい条件下で用いられる場合には、極めて有利な特徴となりうるものである。

すなわち、本発明は (I) 下記一般式 [A]



(但し式中---Hy---は式



(但し  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は同一又は異なる水素原子又は一価の有機基を表わす。なお上記式はその左右を逆にした形をも包含する) で表わされるヒダントイン骨格の少なくとも一種を示し、R は平均炭素数が 6 ~ 40 であり、そのうちの 40 % 以上が芳香族核炭素原子である二価の有機基の少なくとも一種を示す。

で表わされる繰返し単位より主としてなるポリヒダントインと、スルホン化剤によつて不活性基の存在下又は非存在下にスルホン化することを特徴とする前記式 [A] で表わされる繰返し単位より主としてなるベンダントスルホン酸基を有する実質的に鎖状のポリヒダントインの製造法である。

本発明における前記式 [A] 及び [B] において、

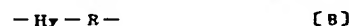
特開昭 53-23398 (3)

(但し  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は同一又は異なる水素原子又は一価の有機基を表わす。なお上記式はその左右を逆にした形をも包含する) で表わされるヒダントイン骨格の少なくとも一種を示し、R は平均炭素数が 6 ~ 40 であり、そのうちの 40 % 以上が芳香族核炭素原子である (2 + p) 価の有機基の少なくとも一種を示す。また  $-\text{SO}_3\text{H}$  は R の芳香族核炭素原子に結合し、p は下記で算出される平均値を示す。

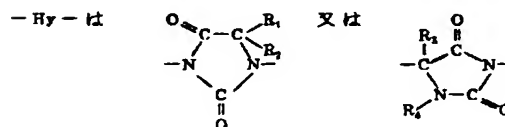
$$p \text{ の平均値} = q \times \left( \frac{\text{R 中の芳香族核炭素原子の総数の平均}}{q} \right)$$

ここで q は 0.01 ~ 1.5 の範囲を示す。

で表わされる繰返し単位より主としてなるベンダントスルホン酸基を有する実質的に鎖状のポリヒダントインであり、また (II) 下記一般式 [B]

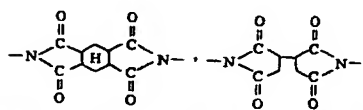
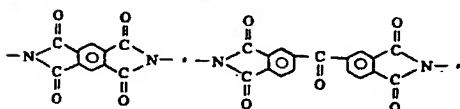
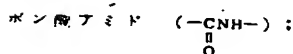
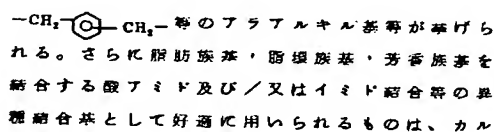


(但し式中---Hy---は式



(但し  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は同一又は異なる水素原子又は一価の有機基を示す。ここで上記式はその左右を逆にした形をも包含する。) で表わされるヒダントイン骨格の少なくとも一種である。上記ヒダントイン骨格を形成している  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  としては同一又は異なる水素原子又は一価の有機基であるが一価の脂肪族基・脂環族基・芳香族基のいずれでも用いられるがメチル基・エチル基・プロピル基等の炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基・シクロヘキシル基或いはフェニル基・トリル基等の芳香族基等が原料が安価であり、工業的見地から特に好ましい。

本発明に於ける前記式 [A] 及び [B] 中、R は平均炭素数が 6 ~ 40 であり、そのうち 40 % 以上が芳香族核炭素原子である二価の有機基の少なくとも一種を表わす。個々の R を構成する (2



(II) スルホン酸基を有するモノマーを用いてポリヒダントイン化する方法。

しかしながら、本発明に於ては、一旦スルホン酸基を持たないポリヒダントインを合成した後好ましくは不活性溶剤の存在下で、クロルスルホン酸・発煙硫酸等のスルホン化剤によつて必要量のスルホン酸基を導入する方法が提供される。

本発明に用いられるスルホン化剤のポリヒダントインは例えば次の如き方法により工業的に製得される。

- (i) ヒダントイン基の形成にイミノ酢酸基或いはその誘導体基とイソシアネートとの反応を用いる方法。
- (ii) イミノ酢酸基或いはその誘導体基・アミノ基・ジアリールカーボネート基を反応せしめる方法。
- (iii) ヒダントイン環含有モノマーを重合せしめる方法。

本発明に於て用いられるスルホン化剤として

和性を有し、多くの場合は溶剤となる為反応試剤だけでなく溶剤として好適に用いられる。

本発明の実施に當つてはヒダントイン重合体に発煙硫酸又はクロルスルホン酸を混合し、ヒダントイン重合体の反応性に依じて常温又は加熱下、或いは反応性が高い場合は冷却下で行なうことができる。

本発明に於るスルホン化ヒダントインのスルホン化度は、用いるヒダントイン重合体の反応性、選択する反応系（即ちスルホン化剤の種類、例えばクロルスルホン酸によるか発煙硫酸によるスルホン化か）、又無溶剤系で行うか溶剤系で行うか、使用する溶剤の種類、使用する反応試剤の量、反応温度、反応時間により制索される。

本発明に用いられる硫酸は一般的には溶剤兼て使用する為過剰に用いられる。又クロルスルホン酸の使用量は使用ヒダントイン重合体に対し、1重量%～50倍の範囲、好適には3重量%～20倍の範囲が用いられる。使用されるク

は、クロルスルホン酸・発煙硫酸が好適に挙げられる。その際、発煙硫酸としては2～30重量%、好適には5～20重量%の3酸化イオウを含む発煙硫酸を用いるのが有利である。

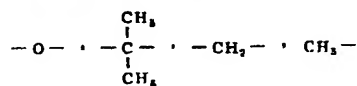
本発明のスルホン化の際用いられる不活性溶剤はクロルスルホン酸・発煙硫酸に対して実質的に仕活性である溶剤であればよい。かかる溶剤として四塩化炭素・塩化メチレン・臭化メチレン・クロロホルム・ジクロルエタン・トリフルオロエタン等のハロゲン化炭化水素が好適に用いられる。一般的について硫酸によるスルホン化の場合には無溶剤で行われ、クロルスルホン酸によるスルホン化の場合には無溶剤又は反応を制索する意味で不活性溶剤で行われる。

上記ハロゲン化炭化水素はクロルスルホン酸と混合し、かつ不活性であるばかりでなく、ヒダントイン重合体の良好な溶剤であつたり又は膨潤する能力がある為好適に用いられる。

又、発煙硫酸・クロルスルホン酸は本発明に於て用いられるヒダントイン重合体の良好な親

和性溶剤の替は、即ち溶剤系で行う場合は原則としてはクロルスルホン酸は反応剤として使われる為その使用量は少くとも良いが、無溶剤系で行う場合は反応試剤が反応溶剤を兼ねる為一般的には過剰で行われる。

一般的について使用するヒダントイン重合体の芳香族基に、例えば



基の電子供与性の結合基がついている場合は反応性が高く、従つて温和な反応条件下で行われるが、使用するヒダントイン重合体の芳香族基に例えば、 $\text{—C(=O)—SO}_2\text{—}$ 等の電子吸引性の結合

基がついている場合には逆に反応性が低く、従つて苛酷な反応条件下で行われる。

又一般的に溶剤系で反応を行う場合は溶剤の極性が高く、使用するヒダントイン重合体を溶解する場合、或いは溶解しなくとも膨潤させる

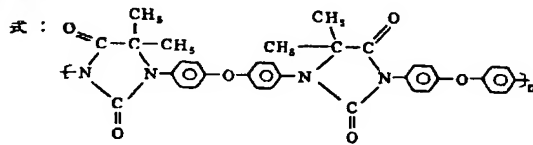
場合は弱な反応条件で行われるが、溶剤の極性が低く、重合体との親和性が低い場合は苛酷な反応条件下で行われる。

本発明に於て用いられる反応温度は、一般的には $-10^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-5^{\circ}\text{C}$ ～ $120^{\circ}\text{C}$ の範囲である。それ以下では反応が実質的に非常に遅くなり、又それ以上では重合体の主鎖の切断等の好ましくない副反応が生じる。

又、反応時間は要求されるスルホン化度及び前記の諸因子に依存するが、一般的には10分～20時間、好適には20分～15時間の範囲が用いられる。それ以下では反応が十分進行しない。又それ以上にしても時間を延長する効果がない。

スルホン化ヒダントイン重合体は再沈降、再調洗、水洗等の方法で精製することが出来る。又スルホン化ヒダントイン重合体の精査及びスルホン化度は赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル、元素分析、滴定等の方法により確認することが出来る。

#### 実施例 1



で示されるヒダントイン重合体(N-メチルピロリドン中30℃、0.5%溶液で測定した対数粘度 $1.3\text{ dl/g}$ )1.8gを200mlのジクロルエタンに溶解した溶液とクロルスルホン酸9.3g(0.08モル)を80mlのジクロルエタンに溶解した溶液を80mlのジクロルエタン中にはげしく撹拌しながら50℃、6時間同温下する。反応が進行してゆくに従つて白色の沈降が生じ、更に重合体が分離してくる。撹下終了後更に4時間同温下ではげしく撹拌を続ける。反応終了後溶液を減圧除去し150mlのN-メチルピロリドンに溶解する。得られた褐色ドープを大量のアセトン投入し析出した重合体をデカンテーションにより分離し更に大量の水に一夜浸出し未反応のクロルスルホン酸を副生成し

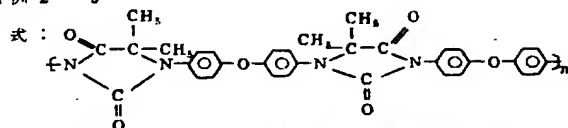
本発明により得られたスルホン化ヒダントイン重合体は膠状に成形することにより機械的強度、耐寒品性、耐加水分解性、耐熱性の優れた物理的・化学的性質を有するイオン交換膜を得。ドンナン平衡原理に基く、電気透析膜、逆浸透膜等の形で例えばメッキ洗浄水の処理、鉄・リン酸処理、洗浄水の処理、化学工業の含金属プロセス水の処理、冶金・鉱山排水処理等の重金属の回収；食品工業プロセス水処理、感光工業水処理等の蛋白・糖類・酵素の回収；電着塗料洗浄水処理、水溶性塗料処理等の塗料の回収；含油排水処理、パルプ排水処理、化学プラント排水処理、病院排水処理、写真プラント排水処理、染料排水処理；海水・カン水の脱塩、都市下水の回収再使用等水資源の確保；電子工業用洗浄水、薬用製剤の超純水の製造時の広い用途を有する。

以下に実施例を掲げて本発明を詳述する。実施例は説明のためであつてそれに限定されるものではない。

た塩化水素を除去し、乾燥するとフレーク状の白色ポリマーが得られる。このものの赤外吸収スペクトルは図1-bに、又スルホン化前のヒダントイン重合体の赤外吸収スペクトルを図1-aに示す。図に示す如く、 $2500\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ 、 $1080\text{ cm}^{-1}$ 、 $1020\text{ cm}^{-1}$ にスルホン酸基の導入に基く特徴的な吸収が認められる。又ヒダントイン結合に基づく $1720\text{ cm}^{-1}$ 及び $1780\text{ cm}^{-1}$ の特性吸収は変化していない。又このもののN-メチルピロリドン中で30℃、0.5%溶液で対数粘度は $2.7\text{ dl/g}$ で主鎖の切断が認められないばかりか、高分子電解質挙動により粘度の増加が認められスルホン酸基が導入されていることが示された。又稀薄溶液粘度の濃度依存性は $F_{0.05}$ の式を満足し、明らかに高分子電解質の挙動を示している。又この重合体を $\frac{1}{10}\text{ N-KOH}$ に浸漬してポリマーを分別した残液を $\frac{1}{10}\text{ N-HCl}$ で逆滴定で求めたイオン交換量は223ミリ当量/gであつた。このポリマーの元素分析値はC 56.63%、H 4.32%、

N 7.63%・S 7.52%でイオン交換量 2.23  
ミリ当量/gとして計算した理論値 C 56.98  
%・H 3.94%・N 7.82%・S 7.16%と良  
好な一致を示した。

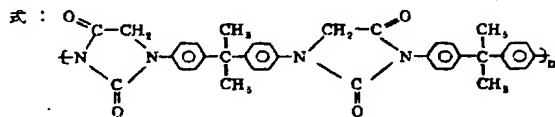
## 実施例 2～5



で示されるヒダントイン重合体を実施例 1 と同  
様な方法で種々の条件でクロルスルホン酸によ  
りスルホン化した。スルホン化の条件及び結果  
を表 1 に示す。得られた重合体の赤外吸収スペ  
クトルは図 2 a～d に示す。

	ヒダントイン	クロルスル	反 応	滴下時間/攪拌	対 数	イオン交換	元 素 分 析 値				
	重 合 体	ホ ン 酸	濃 度	時間	粘 度	量	C	H	N	S	
	g	g (モル)	(℃)	(時間/時間)	dl/g	ミリ当量/g					
実施例 2	11.8	4.7	80	6/2	1.8	0.46	理論値	66.83	4.61	9.17	14.7
		実測値					66.46	4.26	9.52	13.2	
実施例 3	11.8	3.7	65	7/1	1.7	0.27	理論値	67.90	4.69	9.32	0.85
		実測値					67.68	4.38	9.52	1.20	
実施例 4	11.8	3.3	55	6/1	1.4	0.10	理論値	68.82	4.76	9.44	0.32
		実測値					68.72	4.53	9.21	0.46	
実施例 5	11.8	7.1	80	7/2	2.2	1.7	理論値	60.35	4.17	8.28	5.21
		実測値					60.53	4.72	8.13	5.53	

## 実施例 6



で示されるヒダントイン重合体 (N-メチルピ  
ロリドン中、30℃での対数粘度 0.53 dl/g)  
5.8 g を 50 ml の塩化メチレンに溶解した溶液  
とクロルスルホン酸 1.5 g (0.013 モル) を  
30 ml の塩化メチレンに溶解した溶液を 20 ml

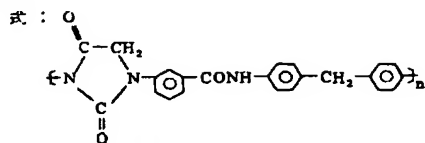
に特徴的な吸収が現われ、又  $1780 \cdot 1720$   $\text{cm}^{-1}$  のヒダントインに基づく特性吸収及び  $1665$   $\text{cm}^{-1}$  のアミド結合に基づく特性吸収  $1240$   $\text{cm}^{-1}$  のエーテル結合に基づく特性吸収は変化なかった。又このものの N-メチルピロリドン中  $30^\circ\text{C}$ 、 $0.5\%$  溶液で測定した対数粘度は  $1.3 \text{ dl/g}$  で主鎖の切断が認められなればかりか、稀薄溶液粘度の濃度依存性は Fuoss の式を満足し、明らかに高分子電解質の挙動を示している。又この重合体を実施例 1 に示した方法で求めたイオン交換量は  $1.49$  ミリ当量/g であつた。このポリマーの元素分析値は C  $60.15\%$ 、 $3.15\%$ 、N  $10.02\%$ 、S  $4.25\%$  でイオン交換量は  $1.49$  ミリ当量/g として計算した理論値 C  $60.41\%$ 、H  $3.46\%$ 、N  $9.61\%$ 、S  $4.77\%$  と良好な一致を示した。

$$\text{式: } \left[ \text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3 \right]_n$$
$$\text{式: } \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{fN} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CONH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{f}_n$$

-578-

%・S 2.35 %で0.74ミリ当量/gとして計算した理論値C 6.253 %・H 4.01 %・N 1.287 %・S 2.36 %と良好な一致した。

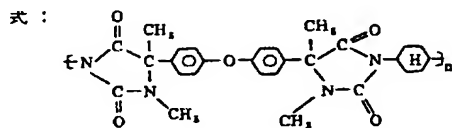
#### 実施例 9



で示されるヒダントイン重合体2gを15gのクロルスルホン酸に溶解し、80℃で30分間加熱反応せしめると黒褐色の粘稠なドープを得る。得られたドープを大量の水に抄入して水洗し、更に一夜浸漬して乾燥すると、褐色のフレーク状ポリマーが得られる。このものの赤外吸収スペクトルは2100  $\text{cm}^{-1}$  ~ 3700  $\text{cm}^{-1}$ ・1080・1020  $\text{cm}^{-1}$ ・700  $\text{cm}^{-1}$ に特性吸収が現われた。又1780  $\text{cm}^{-1}$ ・1720  $\text{cm}^{-1}$ のヒダントイン環の特性吸収1660  $\text{cm}^{-1}$ のアミド結合の特性吸収はスルホン化により変化なかった。又このもののN-メチルピロリドン中

ポリマーが得られた。このものはスルホン化に基づき赤外吸収スペクトルを示し、1770  $\text{cm}^{-1}$ 及び1720  $\text{cm}^{-1}$ のヒダントイン環に基づく特性吸収は不変であつた。又このもののN-メチルピロリドン中30℃で測定した対数粘度は0.42 dl/gであつた。この重合体の実施例1に示した方法で求めたイオン交換量は1.56ミリ当量/gであつた。このポリマーの元素分析値は、C 5.614 %・H 4.83 %・N 1.135 %・S 5.43 %で1.56ミリ当量/gとして計算した理論値C 5.624 %・H 4.72 %・N 1.093 %・S 5.01 %と良好な一致した。

#### 実施例 11

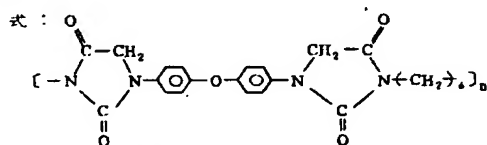


で示されるヒダントイン重合体3gを10%の3酸化イオウを含む硫酸に30gに溶解し、80℃で1時間加熱反応せしめると黒褐色粘稠

特開昭53-23398(9)

30℃・0.5%溶液で測定した対数粘度は0.87 dl/gで又稀薄溶液粘度の濃度依存性はFuossの式を満足し、明らかに高分子電解質の挙動を示している。又この重合体を実施例1に示した方法で求めたイオン交換量は2.50ミリ当量/gであつた。このポリマーの元素分析値はC 5.715 %・H 3.47 %・N 8.71 %・S 8.25 %で2.50ミリ当量/gとして計算した理論値C 5.761 %・H 3.57 %・N 8.76 %・S 8.03 %と良好な一致を示した。

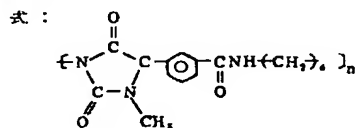
#### 実施例 10



で示されるヒダントイン重合体の粉末3g及び5gのクロルスルホン酸5gを100mlの1,1,2-トリクロルエタンに加え100℃で10時間加熱する。得られたスラリーを実施例1と同様な方法で後処理すると淡褐色のフレーク状の

なドープを得る。このドープを大量の水に投入して水洗し、更に一夜浸漬して乾燥すると、淡褐色のフレーク状のポリマーが得られる。このものの赤外吸収スペクトルはスルホン化に基づく特性吸収を示し、ヒダントイン環に基づく特性吸収は不変であつた。又このもののN-メチルピロリドン中30℃で測定した対数粘度は0.58 dl/gであつた。この重合体の実施例1に示した方法で求めたイオン交換量は0.34ミリ当量/gであつた。このポリマーの元素分析値はC 5.453 %・H 4.91 %・N 9.32 %・S 1.32 %でイオン交換量を0.34ミリ当量/gとして計算した理論値C 5.429 %・H 4.88 %・N 9.05 %・S 1.09 %と良好な一致した。

#### 実施例 12

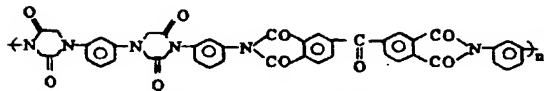


で示されるヒダントイン重合体3gを5%の3

酸化イオウを含む亜硫酸、30gに溶解し、40℃で11時間加熱反応せしめると黒褐色粘稠なドープを得る。このドープを大量の水に投入して水洗し、更に一夜浸漬して乾燥すると、淡褐色のフレーク状ポリマーが得られる。このものの赤外吸収スペクトルはスルホン化に基づく特性吸収を示し、ヒダントイン環に基づく特性吸収は不変であつた。又このもののN-メチルピロリドン中、30℃で測定した。対数粘度は0.58 dl/gであつた。この重合体の実施例1に示した方法で求めたイオン交換量は0.78ミリ当量/gであつた。このポリマーの元素分析値は、C 67.15%、H 7.38%、N 4.58%、S 2.79%でイオン交換量を0.78ミリ当量/gとして計算した理論値C 67.26%、H 7.21%、N 4.36%、S 2.50%と良好な一致を示した。

## 実施例 1 3

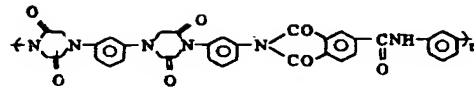
式：



で示されるヒダントイン重合体3gを20gのクロルスルホン酸に溶解し、80℃で3時間加熱攪拌せしめると黒褐色の粘稠なドープを得る。得られたドープを大量の水に投入して水洗し、更に一夜浸漬して乾燥すると淡褐色のフレーク状ポリマーが得られる。このものの赤外吸収スペクトルはスルホン化に基づく特性吸収を示し、ヒダントイン・アミド・イミドに基づく特性吸収は不変であつた。又このもののN-メチルピロリドン中30℃で測定した対数粘度は0.58 dl/gであつた。この重合体の実施例1に示した方法で求めたイオン交換量は1.3ミリ当量/gであつた。

## 4. 図面の簡単な説明

図1-a及び1-bはそれぞれ実施例1のヒダントイン重合体及びスルホン化ヒダントイン重合体の赤外吸収スペクトルを示すものであり、



で示されるヒダントイン重合体3gを5%の3酸化イオウを含む亜硫酸130gに溶解し、60℃で3時間加熱反応せしめると黒褐色粘稠なドープを得る。このドープを大量の水に投入して水洗し、更に一夜浸漬して乾燥すると淡褐色のフレーク状ポリマーが得られる。このものの赤外吸収スペクトルはスルホン化に基づく特性吸収を示し、ヒダントイン・アミド・イミドに基づく特性吸収は不変であつた。又このもののN-メチルピロリドン中30℃で測定した。対数粘度は0.41 dl/gであつた。この重合体の実施例1に示した方法で求めたイオン交換量は1.10ミリ当量/gであつた。

## 実施例 1 4

式：



図2-a、2-b、2-c及び2-dはそれぞれ実施例2、3を4、5で得られたスルホン化ヒダントイン重合体の赤外吸収スペクトルを示すものである。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 綱 博



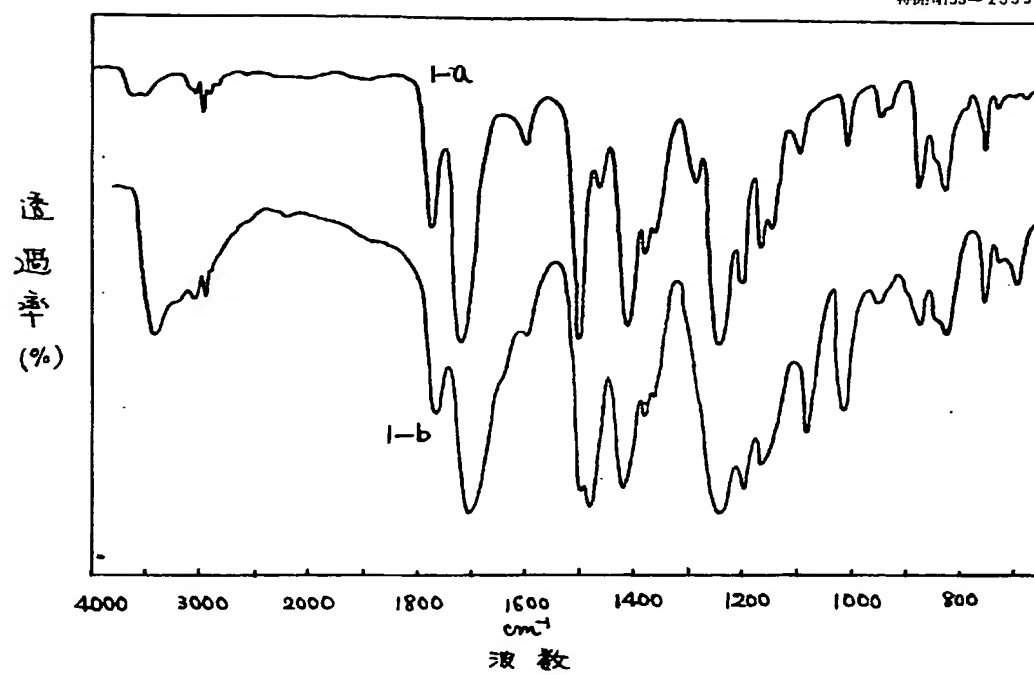


図 1

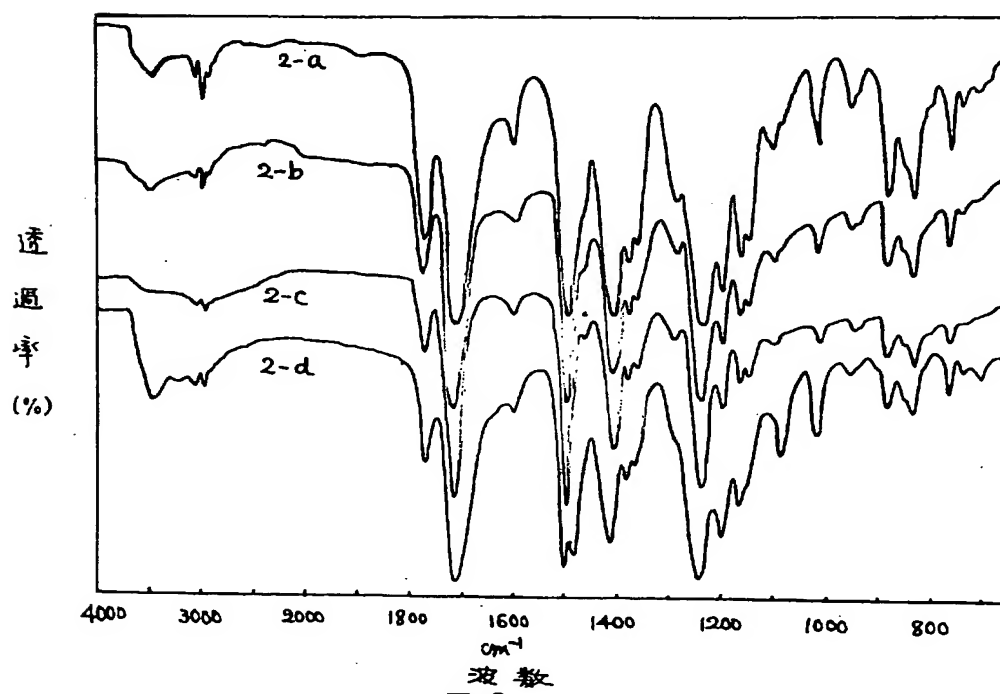
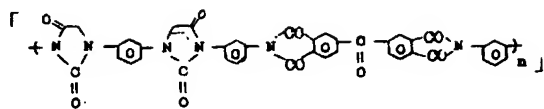


図 2

(6) 図面 5 頁 1 行の化学式を下記の通りとする。



以 上

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**